

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-102082

(43)Date of publication of application : 21.04.1998

(51)Int.Cl.

C10M163/00
// (C10M163/00
C10M159:22
C10M133:56
C10M139:00)
C10N 10:04
C10N 30:04
C10N 40:25

(21)Application number : 09-041966

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 26.02.1997

(72)Inventor : MIYAJI TOMOMI
NARITA KEIICHI
TAKAKURA YUTAKA

(30)Priority

Priority number : 08210044 Priority date : 08.08.1996 Priority country : JP

(54) LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition, excellent in cleaning properties and capable of suppressing the deterioration in total base number even when used for a long period by using specific two kinds of over based alkaline earth metallic cleaning agents and a specified succinimide-based ashless dispersing agent in combination.

SOLUTION: This composition is obtained by compounding (A) an over based alkaline earth metallic salicylate, (B) an over based alkali metallic phenate and (C) a bis type alkenylsuccinimide or a bis type alkylsuccinimide or a boron adduct thereto in a base oil for a lubricating oil. The amounts of the respective components compounded based on the total amount of the composition are preferably 0.1-20wt.% component A, 0.1-20wt.% component B and 0.1-10wt.% component C. Furthermore, the total base number of the composition is preferably regulated within the range of 5-20mgKOH/g. Thereby, the objective composition suitable especially for use in a diesel engine can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-102082

(43)公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51)Int.Cl.⁶
C 1 0 M 163/00
// (C 1 0 M 163/00
159: 22
133: 56
139: 00)

識別記号

F I
C 1 0 M 163/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-41966

(22)出願日 平成 9 年(1997) 2 月26日

(31)優先権主張番号 特願平8-210044

(32)優先日 平 8 (1996) 8 月 8 日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

(72)発明者 宮地 智巳

千葉県市原市姉崎海岸24番地 4

(72)発明者 成田 恵一

千葉県市原市姉崎海岸24番地 4

(72)発明者 高倉 豊

千葉県市原市姉崎海岸24番地 4

(74)代理人 弁理士 東平 正道

(54)【発明の名称】 内燃機関用潤滑油組成物

(57)【要約】

【課題】 清浄性に優れ、かつ長期間使用しても全塩基価の低下が少なく、特にディーゼルエンジン用として好適な内燃機関用潤滑油組成物を提供する。

【解決手段】 潤滑油基油に、(A) 過塩基性アルカリ土類金属サリチレート、(B) 過塩基性アルカリ土類フェネート、及び(C) ビス型アルケニルコハク酸イミドもしくはビス型アルキルコハク酸イミド又はそれらのホウ素付加物を配合してなる内燃機関用潤滑油組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 潤滑油基油に、(A) 過塩基性アルカリ土類金属サリチレート、(B) 過塩基性アルカリ土類金属フェネート、及び (C) ビス型アルケニルコハク酸イミドもしくはビス型アルキルコハク酸イミド又はそれらのホウ素付加物を配合してなる内燃機関用潤滑油組成物。

【請求項 2】 組成物全量基準で、(A) 成分が 0.1 ~ 20 重量%、(B) 成分が 0.1 ~ 20 重量%、

(C) 成分が 0.1 ~ 10 重量%である請求項 1 記載の 10 内燃機関用潤滑油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は内燃機関用潤滑油組成物に関し、特にディーゼルエンジン用に適した内燃機関用潤滑油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車に用いられる内燃機関、特にディーゼルエンジンは、窒素酸化物 (NO_x) 及び煤を主体とする粒子状排出物 (PM) の低減を目的とした排ガス規制に対応するため、排ガス再循環 (EGR)、燃料の高圧噴射化、燃焼室やピストン形状の改良等が検討されている。これらの技術はピストン温度の上昇につながり、ピストンの清浄性、すなわちエンジン自体の耐久信頼性の維持、向上のため、潤滑油に対してより高い耐熱性や清浄分散性が要求されている。また、メンテナンス費用の低減や廃油処理の観点から、オイル交換期間やオイル交換距離の延長が望まれているが、燃料中の硫黄分の燃焼により生成する硫酸の混入やオイルの酸化による劣化酸のため、それらを中和する目的で添加されている過塩基性の金属系清浄剤が消耗し限界があった。金属系清浄剤の消耗、すなわち全塩基価の極端な低下は、中和能力や酸化防止能力の不足によりリングやライナの腐食やデポジットの発生を引き起こすので、その低下を抑制する潤滑油組成物が求められている。

【0003】特開平 5-230485 号公報には、ビス型のアルケニルコハク酸イミドを含んだエンジン潤滑油基油組成物が開示されているが、使用中の全塩基価の低下が大きく清浄性も不十分である。また、特開平 7-331270 号公報には、アルカリ土類金属系清浄剤、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、コハク酸イミド系無灰分散剤及び無灰酸化防止剤を含む内燃機関用潤滑油組成物が開示されているが、具体的に開示されている添加剤の組み合わせでは、使用中の全塩基価の低下が大きい。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記観点からなされたもので、清浄性に優れ、かつ長期間使用しても全塩基価の低下が少なく、特にディーゼルエンジン用として好適な内燃機関用潤滑油組成物を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、特定の二種類の過塩基性アルカリ土類金属系清浄剤と特定のコハク酸イミド系無灰分散剤を併用することにより本発明の目的を効果的に達成しうることを見出し本発明を完成したものである。すなわち、本発明は、潤滑油基油に、(A) 過塩基性アルカリ土類金属サリチレート、(B) 過塩基性アルカリ土類金属フェネート、及び (C) ビス型アルケニルコハク酸イミドもしくはビス型アルキルコハク酸イミド又はそれらのホウ素付加物を配合してなる内燃機関用潤滑油組成物である。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を説明する。まず、本発明の内燃機関用潤滑油組成物における潤滑油基油として鉱油及び/又は合成油が用いられる。この鉱油や合成油については、一般に内燃機関用潤滑油の基油として用いられているものであればよく、特に制限はないが、100℃における動粘度が 1 ~ 20 mm^2/s の範囲にあるものが好ましく、2 ~ 15 mm^2/s の範囲にあるものがより好ましい。基油の動粘度が高すぎると燃費が悪化し、逆に、低すぎると蒸発性が高く、オイル消費が多くなり好ましくない。また、この基油の低温流動性の指標である流動点については特に制限はないが、-10℃以下であるのが好ましい。

【0007】このような鉱油、合成油は各種のものがあり、用途などに応じて適宜選定すればよい。鉱油としては、例えばパラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油、中間系鉱油などが挙げられ、具体例としては、溶剤精製または水添精製による軽質ニュートラル油、中質ニュートラル油、重質ニュートラル油、ブライトストックなどを挙げることができる。

【0008】一方合成油としては、例えば、ポリ α -オレフィン、 α -オレフィンコポリマー、ポリブテン、アルキルベンゼン、ポリオールエステル、二塩基酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコールエステル、ポリオキシアルキレングリコールエーテル、シリコンオイルなどを挙げることができる。

【0009】これらの基油は、それぞれ単独で、あるいは二種以上を組み合わせ使用することができ、鉱油と合成油を組み合わせ使用してもよい。次に、潤滑油基油に配合される (A) ~ (C) 成分について説明する。

(A) 成分

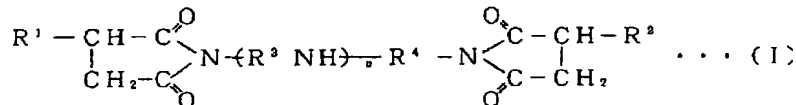
過塩基性アルカリ土類金属サリチレートは、アルキルサリチル酸のアルカリ金属塩であり、通常、炭素数 10 ~ 18 の α -オレフィンでフェノールをアルキル化し、次いでコルベシュミット反応でカルボキシル基を導入した後、複分解する等の方法により得られる。アルキルサリチル酸の具体的例としては、ドデシルサリチル酸、オクチルサリチル酸が挙げられる。アルカリ土類金属として

は、カルシウム、バリウム、マグネシウムが挙げられるが、効果の点でカルシウムが好ましい。該過塩基性アルカリ土類金属サリチレートの全塩基価（JIS K-2501；過塩素酸法）は10～300mg KOH/g、好ましくは50～200mg KOH/gである。全塩基価が低すぎると酸中和性が劣り、高すぎると潤滑油中の灰分が増加し、燃焼室堆積物の増加や触媒コンバータの詰まりが生じ好ましくない。

【0010】本発明においては、上記（A）成分は一種用いてもよく、二種以上を用いてもよい。また、その配合量は、組成物全量に基づき、0.1～20重量%の範囲が好ましく、1～10重量%の範囲が更に好ましい。0.1重量%未満では、他成分との相乗効果による清浄性、潤滑油の全塩基価の低下抑制効果が不十分な場合があり、20重量%を超えても、配合量に相当する効果の向上がみられない場合がある。

【0011】（B）成分

過塩基性アルカリ土類金属フェネートは、アルキルフェノール又は硫化アルキルフェノールのアルカリ金属塩であり、通常、アルキルフェノールまたは硫化アルキルフェノールのアルカリ土類金属を炭酸化する方法により得られる。アルカリ土類金属としては、カルシウム、バリウ



【0014】（式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ数平均分子量200～4000を有する炭素数2～15のオレフィン重合体から形成されたアルケニル基を示し、それらはたがいにより異なってもよく、 R^3 、 R^4 はそれぞれ炭素数2～5のアルキレン基を示し、それらはたがいにより異なってもよい。 n は0又は1～10の整数である。）で表される。この一般式（I）中の R^1 、 R^2 は数平均分子量200～4000を有する炭素数2～15のオレフィン重合体から形成されたアルケニル基を示すが、その数平均分子量は500～3000が好ましく、700～2300が更に好ましい。好ましいアルケニル基はポリイソブテニル基である。

【0015】上記ビス型アルケニルコハク酸イミドは、ポリイソブテンやエチレン-プロピレン共重合体を無水マレイン酸と反応させた後、例えばテトラエチレンペンタミンのようなポリアミンと反応させて得ることができる。ビス型アルキルコハク酸イミドは前記一般式（I）のアルケニル基を水添すればよい。

【0016】ビス型アルケニルコハク酸イミドとビス型アルキルコハク酸イミドのホウ素付加物は、両コハク酸イミドを、例えばホウ酸、ホウ酸無水物、ハロゲン化ホウ素、ホウ酸エステル、ホウ酸アミド、酸化ホウ素で処理することによって得ることができる。本発明において、上記（C）成分は一種用いてもよく、二種以上を用

*ウム、マグネシウムが挙げられるが、効果の点でカルシウムが好ましい。該過塩基性アルカリ土類金属フェネートの全塩基価（JIS K-2501；過塩素酸法）は10～300mg KOH/g、好ましくは50～200mg KOH/gである。全塩基価が低すぎると酸中和性が劣り、高すぎると潤滑油中の灰分が増加し、燃焼室堆積物の増加や触媒コンバータの詰まりが生じ好ましくない。

【0012】本発明においては、上記（B）成分は一種用いてもよく、二種以上を用いてもよい。また、その配合量は、組成物全量に基づき、0.1～20重量%の範囲が好ましく、1～10重量%の範囲が更に好ましい。0.1重量%未満では、他成分との相乗効果による清浄性、潤滑油の全塩基価の低下抑制効果が不十分な場合があり、20重量%を超えても、配合量に相当する効果の向上がみられない場合がある。

（C）成分

ビス型アルケニルコハク酸イミドは、通常、下記の一般式（I）

【0013】

【化1】

いてもよい。また、その配合量は、組成物全量に基づき、0.1～10重量%の範囲が好ましく、1～8重量%の範囲が更に好ましい。0.1重量%未満では、他成分との相乗効果による清浄性、潤滑油の全塩基価の低下抑制効果が不十分な場合があり、10重量%を超えても、配合量に相当する効果の向上がみられない場合がある。

【0017】なお、本発明の組成物の全塩基価（JIS K-2501；過塩素酸法）については、低すぎると酸中和性が劣り、高すぎると燃焼室堆積物が増加するなどの点から5～20mg KOH/gの範囲に調整しておくのが好ましい。本発明の組成物は、潤滑油基油に上記（A）～（C）成分を配合することにより得られるが、通常潤滑油の物性向上のために、酸化防止剤、粘度指数向上剤、金属不活性剤、流動点降下剤、耐摩耗剤、消泡剤、極圧剤などの添加剤を適宜使用することもできる。このような添加剤は様々なものがあるが、特に制限はなく従来から公知のものが広く使用される。酸化防止剤としては、例えばアルキル化ジフェニルアミン、フェニル- α -ナフチルアミンなどのアミン系化合物、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール、4,4'-メチレンビス-(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)などのフェノール系化合物を挙げることができ、これらは、通常、組成物全量に基づき0.05～2重量%の割合で使用され

る。粘度指数向上剤としては、例えばポリメチルメタクリレート系、ポリイソブチレン系、エチレン-プロピレン共重合体系、スチレン-イソブレン共重合体系、スチレン-ブタジエン水添共重合体系などを挙げることができ、これらは、通常、組成物全量に基づき 0.5~30 重量%の割合で使用される。金属不活性剤としては、ベンゾトリアゾール、チアジアゾール、アルケニルコハク酸エステルなどを挙げることができ、これらは、通常、組成物全量に基づき 0.005~1 重量%の割合で使用される。流動点降下剤としては、ポリアルキルメタクリレート、ポリアルキルスチレンなどを挙げることができ、これらは、通常、組成物全量に基づき 0.01~1 重量%の割合で使用される。耐摩耗剤としては、MoDTP、MoDTCなどの有機モリブデン化合物、ZnDTPなどの有機亜鉛化合物、アルキルメルカプチルボレートなどの有機ホウ素化合物、グラファイト、二硫化モリブデン、硫化アンチモン、ホウ素化合物、ポリテトラフルオロエチレンなどの固体潤滑剤系耐摩耗剤などを挙げることができ、これらは、通常、組成物全量に基づき 0.1~3 重量%の割合で使用される。消泡剤としては、ジメチルポリシロキサン、ポリアクリレートなどを挙げることができ、通常、組成物全量に基づき 0.005~1 重量%の割合で使用される。極圧剤としては、硫化油脂、ジフェニルスルフィド、メチルトリクロロステアレート、塩素化ナフタレンなどを挙げることができ *

第1表-1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
組成物全量 (%)	基油 1 **	90	—	90
	基油 2 **	—	90	—
	Caサリチレート **	4	4	4
	Caフェネート **	4	4	4
	Caスルホネート **	—	—	—
	ビス型アルケニルコハク酸イミド **	2	2	—
	ビス型アルケニルコハク酸イミド ホウ素付加物 **	—	—	2
酸化試験前の全塩基価 ** mg KOH/g	14.0	14.1	14.0	14.3
	酸化試験後の全塩基価 ** mg KOH/g	2.5	2.6	2.4
	エンジン清浄性 (メリット評点) **	40	43	41

【0020】*1:150ニュートラル鉱油、動粘度 5 mm²/s (100℃)

*2:ポリ α -オレフィン系合成油、動粘度 6 mm²/s (100℃)

*3:全塩基価 170 mg KOH/g (JIS K-2501; 過塩素酸法)

*4:全塩基価 170 mg KOH/g (JIS K-2501; 過塩素酸法)

*5:通常、組成物全量に基づき 0.1~15 重量%の割合で使用される。

【0018】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1~3 及び比較例 1~5

第1表に示す組成で内燃機関用潤滑油組成物を調製した。得られた各組成物について、以下に示すように、内燃機関用潤滑油酸化安定度試験、エンジン清浄性試験を行った。その結果を第1表に示す。

(1) 内燃機関用潤滑油酸化安定度試験

JIS K2514に準拠し、試験温度: 165.5℃, 試験時間: 72時間の条件で試験を行った。

(2) エンジン清浄性試験

排気量 300 cc の小型発電機用単気筒 4 サイクルディーゼルエンジンを使用し、回転数: 2700 rpm, 油温: 120℃, 負荷: 15 N·m, 燃料: 硫黄分 0.05 重量%の軽油の条件で 50 時間運転した。その後、ピストンのトップランド、トップグループ、セカンドランド、サードランド、アンダークラウンの合計 5 カ所の清浄性を 10 点法で評価し、その合計点を求めた。

【0019】

【表1】

501; 過塩素酸法)

*5: 全塩基価 170 mg KOH/g (JIS K-2501; 過塩素酸法)

*6: ポリイソブテニル基の数平均分子量 1000, 窒素分含有量 1.2 重量%

*7: ポリイソブテニル基の数平均分子量 1000, 窒素分含有量 1.2 重量%

ホウ素分含有量 1.0 重量%

* 法)

* 8 : ポリイソブテニル基の数平均分子量 1000, 窒
素分含有量 2.1 重量%

* 11 : 前記のエンジン清浄性試験

【0021】

* 9 : J I S K-2501 ; 電位差滴定法 (塩酸法)

【表2】

* 10 : J I S K-2501 ; 電位差滴定法 (塩酸法) *

第1表-2

		比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
組成 wt %	基油 1 **	90	90	90	90
	基油 2 **	—	—	—	—
	Caサリチレート **	4	—	8	—
	Caフェネート **	—	4	—	8
	Caスルホネート **	4	4	—	—
	ビス型アルケニルコハク酸イミド **	2	2	2	2
	ビス型アルケニルコハク酸イミド ホウ素付加物 **	—	—	—	—
	モノ型アルケニルコハク酸イミド **	—	—	—	—
新油の全塩基価 ** mg KOH/g		14.1	14.0	14.1	14.1
酸化試験後の全塩基価 ** mg KOH/g		2.0	0.8	2.0	0.7
エンジン清浄性 (メリット評点) **		23	39	18	39

* 1 ~ * 11 は第1表-1と同じ

※ 浄性に優れ、かつ長期間使用しても全塩基価の低下が少
なく、特にディーゼルエンジン用として好適である。

【0022】

【発明の効果】本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、清※

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C I O N 10:04

30:04

40:25